Zum EPR-Spektrum des molekularen Sauerstoffs

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Roland Tischer

aus Dresden

1968

UNIV. BIBLIOTHEK

1. Referent: Prof. Dr. R. Honerjäger

2. Referent: Prof. Dr. S. Wilking

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Februar 1967

Tag der Promotion: - 5. FEB. 1968

Sonderdruck aus der ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG Band 22 a, Heft 11, 1967
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen

Zum EPR-Spektrum des molekularen Sauerstoffs *

R. TISCHER

II. Physikalisches Instiut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforschg. 22 a, 1711—1724 [1967]; eingegangen am 10. Mai 1967)

Am molekularen Sauerstoff $O^{16}O^{16}$ im Elektronengrundzustand $X^3\Sigma_g^-$ wurden 275 magnetische Dipolübergänge zwischen den ZEEMAN-Komponenten der Feinstrukturterme der Rotationsniveaus bei Zimmertemperatur beobachtet. Die Übergangsfrequenz lag bei 35,8 GHz, das statische Magnetfeld wurde im Bereich von 5,4 bis 15 kG variiert. 17 Linien wurden besonders sorgfältig untersucht und als Übergänge mit $\Delta K=0$, $\Delta J=-1$ und $\Delta M_J=0, -1$ identifiziert. Die Messung der 17 ausgewählten Linien gestattet mit den Werten der Molekülparameter des Elektronengrundzustandes eine präzise Bestimmung der g-Faktoren des $O^{16}O^{16}$-Moleküls. Unter den vorliegenden Werten werden nur diejenigen von BOWERS–KAMPER–LUSTIG verifiziert.

Das Sauerstoffmolekül besitzt einen $^3\Sigma_g^-$-Elektronengrundzustand, der von der Elektronenkonfiguration der beiden Valenzelektronen $(\pi_g 2p)^2$ gebildet wird. Die Feinstruktur des Elektronengrundzustandes entsteht durch Wechselwirkung des Gesamtelektronenspins $\boldsymbol{S}$ (Quantenzahl S: $S=1$) mit dem Drehimpuls der Rotation des Kerngerüstes $\boldsymbol{K}$. Beide bilden zusammen den Gesamtdrehimpuls $\boldsymbol{J}$ des Moleküls, da Kerndrehimpulse beim $O^{16}O^{16}$-Molekül nicht vorhanden sind. Zu jedem Rotationszustand, charakterisiert durch die Quantenzahl K, gehören also genau drei Feinstrukturterme mit den Gesamtdrehimpuls-Quantenzahlen $J=K$ und $J=K\pm1$. Infolge des bestimmten Verhaltens der ψ-Funktion gegenüber Spiegelungen $(-, g)$ existieren nur die ungeraden Rotationszustände $K=1$, 3, 5, usw. In einem äußeren Magnetfeld $\mathfrak{H}$ spaltet jeder Feinstrukturterm J jedes Rotationszustandes K in $2J+1$ ZEEMAN-Terme auf. Die relativ große Aufspaltung ist dem magnetischen Moment des Moleküls proportional, das beim Sauerstoff im wesentlichen durch das mit dem Gesamtelektronenspin $\boldsymbol{S}$ verbundene magnetische Moment $\boldsymbol{\mu}_S = g_s^e \mu_B \boldsymbol{S}$ gebildet wird. Das paramagnetische Elektronenresonanz-(EPR)-Spektrum entsteht durch Absorption von Quanten der Frequenz ν, deren Energie $h\nu$ gerade gleich dem Energieabstand zweier ZEEMAN-Terme ist.

Das EPR-Spektrum des Sauerstoffs wurde bereits mehrfach untersucht. Zu nennen sind hier die Arbeiten von BERINGER und CASTLE [1], von TINKHAM und STRANDBERG [2, 3] und von BOWERS, KAMPER und LUSTIG [4], die die Absorptionslinien im X- bzw. S-Band bei Feldstärken bis 13 kG beobachteten, von KUSCH und HENDRIE [5] sowie von BRINK [6], die bei kleinen Feldstärken arbeiteten und eine Molekularstrahlapparatur benutzten, und von FALICK, MAHAN und MYERS [7], die im X-Band das Spektrum des ersten angeregten, metastabilen $^1\Delta_g$-Zustandes der gleichen Elektronenkonfiguration untersuchten. Die bisher beobachteten Übergänge gehorchen alle den Auswahlregeln $\Delta K=0$, $\Delta J=0, \pm2$ und $\Delta M_J=0, \pm1$. Es lag nahe, auch einmal die erlaubten Übergänge $\Delta J=\pm1$, $\Delta M_J=0, \pm1$ zu untersuchen, die bei den üblichen Feldstärken bis 15 kG allerdings erst im 8 mm-Gebiet zu erwarten sind. Die Theorie des $O^{16}O^{16}$-Moleküls im Magnetfeld wird seit der Arbeit von TINKHAM und STRANDBERG [3] als im wesentlichen bekannt angesehen. Jedoch ergaben die genannten, nach den verschiedenen Methoden durchgeführten Messungen im Rahmen der Fehlergrenzen keine übereinstimmenden Resultate. Auch aus diesem Grunde schien es interessant, noch einmal Messungen am Sauerstoffmolekül $O^{16}O^{16}$ durchzuführen und durch ein wieder anderes Vorgehen die bisher vorliegenden Ergebnisse zu prüfen.

* D 188, gekürzt.

[1] R. BERINGER u. J. G. CASTLE, Phys. Rev. **81**, 82 [1951].
[2] M. TINKHAM u. M. W. P. STRANDBERG, Phys. Rev. **97**, 937 [1955].
[3] M. TINKHAM u. M. W. P. STRANDBERG, Phys. Rev. **97**, 951 [1955].
[4] K. D. BOWERS, R. A. KAMPER u. C. D. LUSTIG, Proc Roy. Soc. London **251**, 565 [1959].
[5] J M. HENDRIE u. P. KUSCH, Phys. Rev. **107**, 716 [1957].
[6] G. O. BRINK, Bull. Am. Phys. Soc. **11**, 711 [1966]. — Über diese Arbeit erschien bisher nur eine kurze Zusammenfassung ohne Angabe von Einzelheiten der Untersuchungen.
[7] A. M. FALICK, B. H. MAHAN u. R. J. MYERS, J. Chem. Phys. **42**, 1837 [1965].

I. Versuchsaufbau und Meßverfahren

Die Messungen erfolgten im 8 mm-Gebiet mit einem kommerziellen AEG EPR-Spektrometer Typ 20 X, das durch den Austausch der Mikrowellenteile auf den Betrieb im Q-Band umgerüstet wurde. Die Frequenz des Klystrons (Valvo 55335) wurde zur Stabilisierung von Hand durch feine Variation der Anodenspannung auf die Frequenz – benutzt wurde die 40. Oberwelle – einer quarzgesteuerten Frequenzdekade (Schomandl FD 3) mit einer Genauigkeit von $\pm 1{,}5$ ppm abgestimmt. Als Klystronnetzgerät diente das Netzgerät PP 4485 von Philips. Die in diesem Gerät vorgesehene Wechselspannungsheizung des Klystrons wurde durch eine Heizung mit stabilisierter Gleichspannung ersetzt. Dies war zur Erhöhung der Frequenzstabilität und zur Reduzierung der Strahlungsbreite der vom Klystron emittierten Strahlung unbedingt erforderlich. Die Strahlungsbreite betrug nach dieser Änderung immer noch 2 bis 3 ppm. Die kurzzeitigen Schwankungen der Ausgangsfrequenz des mit einem Haake-Flüssigkeits-Thermostaten thermostasierten Klystrons mit diesem so ergänzten Netzgerät lagen bei 1 ppm/min. Die Frequenz der Mikrowellendekade wurde der Resonanzfrequenz des H_{011}-Zylinderresonators von ca. 35,8 GHz angeglichen. Als endgültiges Kriterium für die Feinabstimmung diente die bei Gleichheit der Frequenzen (Klystronfrequenz – stabilisiert mit Hilfe der Mikrowellendekade FD 3 – und Resonanzfrequenz des Resonators) geforderte Symmetrie der Absorptionslinien. Der Zylinderresonator (7,6 mm Höhe, 12,1 mm ϕ), der durch ein Koppelloch (0,5 mm Tiefe, 2,2 mm ϕ) im Deckel an der Stelle des halben Radius des Zylinders an die Rechteckleitung angeschlossen war, wurde ganz mit reinem Sauerstoff gefüllt. Die zylindrische Wand des Resonators wurde durch eine dicht gewickelte Drahtwendel aus lackisoliertem Cu-Draht (1 mm ϕ) gebildet, die von außen in Araldit eingegossen war. Diese Konstruktion ermöglichte es, das statische Magnetfeld im Innern des Resonators auf einfache Weise mit 125 kHz durch zwei konzentrische, an den Polplatten befestigte Modulationsspulen zu modulieren.

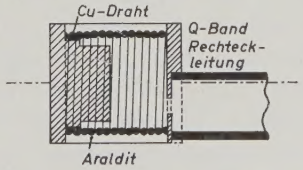

Abb. 1. Der H_{011}-Zylinderresonator.

Als Empfangsdetektor diente ein 1 N 26-Detektor in der Philips-Detektorhalterung.

Das statische Magnetfeld, das durch den zum X-Band-Spektrometer gehörenden 20 cm-Magneten erzeugt wurde, konnte bei einem Polschuhabstand von 3 cm von Null bis 15 kG variiert werden. Zur Beurteilung der Feldhomogenität im Luftspalt wurden Feldkarten aufgenommen. Die maximale Feldabweichung gegen den Wert am Ort der Resonatormitte, die über das gesamte Resonatorvolumen nach Homogenisierung des Feldes gemessen wurde, betrug -6 ppm. Zur Messung des Magnetfeldes diente ein AEG Kernresonanz-Magnetfeldmesser. Die mit 0,2-m. $CuSO_4$-Lösung in Glycerin gefüllte Protonenresonanz-Flachsonde befand sich – ebenso wie der H_{011}-Resonator – in Luftspaltmitte vor dem zylindrischen Resonator, dessen Achse senkrecht zur Feldrichtung vertikal orientiert war. Die Felddifferenz zwischen Resonatormitte und Protonenresonanzsonde wurde durch Ersetzen des Resonators durch eine zweite Protonenresonanz-Flachsonde für den gesamten Feldstärkenbereich sorgfältig ausgemessen und bei der Angabe der beobachteten Resonanzlinien jeweils berücksichtigt. Durch diese Methode der Bestimmung der Resonanzfeldstärken ergab sich ein zusätzlicher Fehler von etwa 2 bis 3 ppm. Die Frequenz des Protonenüberganges wurde unterhalb 50 MHz mit einem Hewlett-Packard-5245 L-Frequenzzähler, oberhalb mit der Frequenzdekade FD 1 von Schomandl gemessen. Die 100 kHz-Frequenzen der Quarzoszillatoren der insgesamt drei Frequenzmesser wurden gegenseitig kontrolliert. Sie stimmten – ggf. nach Korrektur – bis auf 10^{-7} überein. Die 100 kHz-Bezugsfrequenz der Mikrowellendekade war an die 10 MHz-Normalfrequenz des Senders MSF angeschlossen worden.

Bei der Aufnahme des gesamten Spektrums bei Zimmertemperatur – es handelte sich dabei um 275 Linien – wurde ein Gasdruck von ca. 0,6 mm Hg angewandt. Es ergaben sich Signal-Rausch-Verhältnisse bis oberhalb von 1000 : 1. Wegen dieses hohen Signal-Rausch-Verhältnisses läßt sich nicht sagen, ob nicht einige wenige Linien dem Molekül $O^{16}O^{18}$ zugeordnet werden müssen, das im natürlichen Sauerstoff zu 0,2% enthalten ist. Jede Linie wurde mindestens zweimal geschrieben, die zugehörigen Magnetfelder stimmten bei (umgerechnet) gleicher Frequenz auf weniger als 20 ppm überein. Unterhalb von 5,4 kG konnten keine Absorptionslinien mehr gefunden werden.

Die 17 ausgesuchten Übergänge wurden jeweils mindestens dreimal bei Gasdrücken um 0,2 mm Hg geschrieben. Auch hier wurde stets die volle Klystronleistung am Mikrowellen-T-Glied verwandt; die Modulationsamplitude war kleiner als ein Drittel der Wendepunktsbreite der Absorptionslinie. Die drei Registrierungen stimmten untereinander im ungünstigsten Fall auf 5 ppm im Magnetfeld überein, nachdem eine Änderung in der Klystronmittenfrequenz durch das bekannte Verhältnis $dH/d\nu$ berücksichtigt worden war.

II. Theorie des $O^{16}O^{16}$ EPR-Spektrums

1. Die Feinstruktur des Elektronengrundzustandes des $O^{16}O^{16}$-Moleküls bei Abwesenheit äußerer Felder. Das Mikrowellenspektrum des $O^{16}O^{16}$-Moleküls

Grundlage für die im folgenden gegebene Theorie der Feinstruktur des Elektronengrundzustandes des $O^{16}O^{16}$-Moleküls für den Fall der Abwesenheit äuße-

rer Felder ist der HAMILTON-Operator H_0 nach der Darstellung von TINKHAM und STRANDBERG [2]. Diese gewinnen in BORN–OPPENHEIMER-Näherung – allerdings unter Berücksichtigung von Wechselwirkungen mit benachbarten Elektronenzuständen – für den Grundzustand:

$$\mathsf{H}_0 = \mathsf{H}_{\text{Vibr.}} + B\,\mathbf{K}^2 + \tfrac{2}{3}\lambda(3\,\mathsf{S}_{z'}^2 - \mathbf{S}^2) + \mu(\mathbf{K}\,\mathbf{S}). \quad (1)$$

x', y', z' bezeichnet ein mit dem Molekül rotierendes, im Schwerpunkt verankertes Koordinatensystem; die z'-Achse liegt in der Kernverbindungslinie. In erster Näherung bedeuten die Summanden der Reihe nach: 1. die Schwingungsenergie, 2. die Rotationsenergie, 3. die Wechselwirkungsenergie der beiden Elektronenspins und 4. die Energie der magnetischen Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronenspins und der Rotation des Kerngerüstes. In zweiter Näherung ist zu berücksichtigen, daß die „Konstanten" B, λ und μ auch Anteile enthalten, die aus der Wechselwirkung zwischen Rotation und Elektronen(bahn)drehimpuls sowie aus der Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen stammen. Wie bekannt, hängen die Größen B, λ und μ vom Kernabstand R der beiden O^{16}-Kerne ab. Bezeichnet man die relative Abweichung vom Gleichgewichtsabstand R_e mit $\xi = (R - R_e)/R_e$, so benötigt man folgende Entwicklungen, um die experimentellen Ergebnisse vollständig beschreiben und deuten zu können:

$$\left.\begin{aligned} B &= B_e(1 - 2\,\xi + 3\,\xi^2) - B'', \\ \lambda &= \lambda_e + \tilde{\lambda}_1\,\xi + \tilde{\lambda}_2\,\xi^2, \\ \mu &= \mu_e + \tilde{\mu}_1\,\xi\,. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

B_e dient hier als Abkürzung für $\hbar^2/2\,M\,R_e^2$; M bezeichnet die reduzierte Masse. Alle Drehimpulse werden in Einheiten $\hbar$ gemessen. Die Konstante $\hbar$ wird jeweils von vornherein zu den Kopplungskonstanten hinzugenommen, so daß diese in Energieeinheiten zu messen sind. Als passende Energieeinheit wird die Frequenz (Hz) gewählt. Gegenüber der Arbeit von TINKHAM und STRANDBERG [2] ist hier eine Abhängigkeit der Kopplungskonstanten μ vom Kernabstand R hinzugenommen. Dies erwies sich angesichts der höheren Genauigkeit der heute vorliegenden Messungen als notwendig. Für die potentielle Energie der Schwingung werden zweckmäßigerweise die ersten Glieder eines DUNHAM-Potentials benutzt, so daß sich für $\mathsf{H}_{\text{Vibr.}}$ insgesamt ergibt:

$$\mathsf{H}_{\text{Vibr.}} = \mathbf{P}_{\text{Vibr.}}^2/2\,M + 2\,\pi^2\,M\,R_e^2\,\omega_e^2\,\xi^2 + b\,\xi^3. \quad (3)$$

Der zweite Term definiert die sogen. Schwingungsfrequenz ω_e.

Da der zu untersuchende Zustand ein Σ-Zustand ist, muß das Verhalten des Moleküls in erster Näherung am besten unter Zugrundelegung des HUNDschen Kopplungsfalles b) zu beschreiben sein. Basis im Eigenfunktionssystem des HUNDschen Kopplungsfalles b) ist das Produkt der Eigenfunktionen zum harmonischen Oszillator, zum Quadrat des Gesamtelektronenspins $\mathbf{S}^2$, des Drehimpulses der Rotation des Kerngerüstes $\mathbf{K}^2$, des Gesamtdrehimpulses $\mathbf{J}^2$ und der Projektion des Gesamtdrehimpulses auf eine ausgezeichnete Achse J_z; sie wird durch die zugehörigen Quantenzahlen angegeben:

$$\psi(\text{harm. Osz.},\ \mathbf{S}^2, \mathbf{K}^2, \mathbf{J}^2, \mathsf{J}_z) = |\,v\,S\,K\,J\,M_J).$$

Die von Null verschiedenen Matrixelemente der Operatoren in H_0 im HUNDschen Kopplungsfall b) sind:

$$\begin{aligned} (v\,S\,K\,J\,M_J\,|\,\mathbf{K}^2\,|\,v\,S\,K\,J\,M_J) &= K(K+1), \\ (v\,S\,K\,J\,M_J\,|\,\mathbf{S}^2\,|\,v\,S\,K\,J\,M_J) &= S(S+1), \\ (v\,S\,K\,J\,M_J\,|\,\mathbf{K}\,\mathbf{S}\,|\,v\,S\,K\,J\,M_J) &= \tfrac{1}{2}\,[J(J+1) - K(K+1) - S(S+1)], \\ (v\,S\,K\,J\,M_J\,|\,\mathsf{S}_{z'}\,|\,v\,S\,K+1\,J\,M_J) &= (v\,S\,K+1\,J\,M_J\,|\,\mathsf{S}_{z'}\,|\,v\,S\,K\,J\,M_J) \\ &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{[(J+K+1)\,(J+K+2) - S(S+1)]\,[S(S+1) - (J-K)\,(J-K-1)]}{(2\,K+1)\,(2\,K+3)}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Die Matrixelemente von ξ, ξ^2 und ξ^3 im Eigenfunktionssystem des harmonischen Oszillators findet man in jeder Darstellung der Grundlagen der Quantenmechanik sowie bei TINKHAM und STRANDBERG [2], Gl. (36).

Die Energieterme W des Moleküls gewinnt man durch Lösen der Säkulargleichung. Die exakte Lösung dieser Gleichung

$$\text{Det}((v\,K\,|\,\mathsf{H}_0\,|\,v'\,K') - W\,\delta_{vv'}\,\delta_{KK'}) = 0$$

ist wegen der unendlich hohen Ordnung und der doppelten Nichtdiagonalität der Matrix von H_0 in v und K nicht möglich. Praktisch sind aber die Abstände der Energieterme mit unterschiedlicher Schwingungsquantenzahl v so groß gegen die Energieabstände der einzelnen Rotationsterme, daß es völlig ausreichend

ist, die benachbarten Schwingungszustände in Form einer Störung erster Ordnung zu berücksichtigen. Man erhält in der bekannten Weise mit dem Störungsglied erster Ordnung:

$$(v\,S\,K\,J\,M_J\,|\,\mathsf{H}_0\,|\,v'\,S\,K'\,J\,M_J) \to (v\,S\,K\,J\,M_J\,|\,\mathsf{H}_{\text{eff}}\,|\,v\,S\,K'\,J\,M_J) \tag{5}$$

$$(v\,S\,K\,J\,M_J\,|\,\mathsf{H}_{\text{eff}}\,|\,v\,S\,K'\,J\,M_J) = (v\,S\,K\,J\,M_J\,|\,\mathsf{H}_0\,|\,v\,S\,K'\,J\,M_J) + \sum_{\substack{K'',v'' \\ v\neq v''}} \frac{(v\,K\,|\,\mathsf{H}_0\,|\,v''\,K'')\,(v''\,K''\,|\,\mathsf{H}_0\,|\,v\,K')}{E_v - E_{v''}}\,.$$

Diese sogen. VAN VLECK-Transformation schafft einen effektiven HAMILTON-Operator H_{eff}, der nur innerhalb eines bestimmten Schwingungszustandes wirkt. Durch Einsetzen der in Gln. (5) angegebenen Matrixelemente findet man die folgenden Matrixelemente für H_{eff}:

$$\begin{aligned}(v\,K\,|\,\mathsf{H}_{\text{eff}}\,|\,v\,K) &= W_0(v) + K(K+1)\,[B_v - D_v\,K(K+1)] + \tfrac{1}{2}C(J\,K\,S)\,[\mu_v + K(K+1)\,\mu_1] \\ &\quad + \tfrac{3}{8}F(J\,K\,S)\,[\lambda_v + K(K+1)\,\varrho_v] - \tfrac{1}{4}C^2(J\,K\,S)\,A_{\mu\mu} - \tfrac{1}{8}F(J\,K\,S)\,C(J\,K\,S)\,A_{\mu\lambda}\,, \qquad (6)\\ (v\,J-1\,|\,\mathsf{H}_{\text{eff}}\,|\,v\,J+1) &= (v\,J+1\,|\,\mathsf{H}_{\text{eff}}\,|\,v\,J-1) = [2\sqrt{J(J+1)}/(2J+1)]\,[\lambda_v + (J^2+J+1)\,\varrho_v + \tfrac{3}{2}A_{\mu\lambda}]\,;\end{aligned}$$

Abkürzungen:

$$C(J\,K\,1) = \begin{cases} 2(J-1) & \text{für } K = J-1 \\ -2 & \text{für } K = J \\ -2(J+2) & \text{für } K = J+1 \end{cases} \qquad F(J\,K\,1) = \begin{cases} -(J-1)/(2J+1) & \text{für } K = J-1 \\ 1 & \text{für } K = J \\ -(J+2)/(2J+1) & \text{für } K = J+1 \end{cases}$$

$$\begin{aligned}W_0(v) &= \text{const} + \bar{\omega}_e(v+\tfrac{1}{2}) - \omega_e x_e (v+\tfrac{1}{2})^2 \\ &= -(8\tilde{\lambda}_1^2/9B_e)\,\varepsilon^2 + (\omega_e - (16\tilde{\lambda}_2^2/9B_e)\,\varepsilon^3)(v+\tfrac{1}{2}) - 30(b^2/\omega_e)\,\varepsilon^3(v^2+v+\tfrac{11}{30}),\end{aligned}$$

$\varepsilon = B_e/\omega_e$,

$B_v = B_e - \alpha_e(v+\tfrac{1}{2})$
$= B_e - B'' + (6\,\varepsilon\,B_e + 24\,\varepsilon^3\,b)\,(v+\tfrac{1}{2})$,

$D_v = D_e - \beta_e(v+\tfrac{1}{2}) = 4B_e\varepsilon^2 + 18B_e\varepsilon^3(v+\tfrac{1}{2})$,

$\mu_v = \mu_e - 12\,b\,\varepsilon^3(\tilde{\mu}_1/B_e)\,(v+\tfrac{1}{2})$, $\quad \mu_1 = 4\varepsilon^2\tilde{\mu}_1$,

$\lambda_v = \lambda_e + (2\tilde{\lambda}_1^2/3B_e)\,\varepsilon^2$
$+ (2v+1)\,[\tilde{\lambda}_2\varepsilon + (2\tilde{\lambda}_2^2/3B_e)\,\varepsilon^3 - 6\,b\,\varepsilon^3(\tilde{\lambda}_1/B_e)]$,

$\varrho_v = 4\tilde{\lambda}_1\varepsilon^2 - 12\tilde{\lambda}_2\varepsilon^3(v+\tfrac{1}{2})$,

$A_{\mu\mu} = (\tilde{\mu}_1^2/B_e)\,\varepsilon^2$,

$A_{\mu\lambda} = 2\varepsilon^2\tilde{\mu}_1(\tilde{\lambda}_1/B_e)$.

Wie man sieht, ergeben sich neben unbekannten einige bereits allgemein gut bekannte Ausdrücke für die einen Rotator in einem $^1\Sigma$-Elektronenzustand und einem DUNHAM-Potential beschreibenden Molekülparameter (vgl. z. B. HERZBERG [8] oder TOWNES und SCHAWLOW [9]). Natürlich stellen die hier angegebenen Gleichungen nur Näherungen erster Ordnung dar:

$$\begin{aligned}\overline{B}_e &= B_e - B'', & -\alpha_e &= 6\,\varepsilon\,B_e + 24\,b\,\varepsilon^3, \\ D_e &= 4B_e\varepsilon^2, & -\beta_e &= 18B_e\varepsilon^3, \qquad (7)\\ \bar{\omega}_e &= \omega_e - \tfrac{16}{9}\varepsilon^3\tilde{\lambda}_2^2/B_e\,, & \omega_e x_e &= 30\,\varepsilon^3 b^2/\omega_e\,.\end{aligned}$$

Interessantestes Ergebnis ist die Tatsache, daß die üblicherweise gemessene Rotationskonstante (hier) $\overline{B}_e$ von B_e abweicht, und zwar infolge der Beimischung von Π-Zuständen zum Σ-Elektronengrundzustand. Die Änderung von B_e und R_e auf Grund des „Fehlers" B'' kalkulierten TINKHAM und STRANDBERG [2].

Vergleicht man die in Gln. (6) angegebenen Ergebnisse mit den von WEST und MIZUSHIMA [10] erweiterten theoretischen Überlegungen von HILL und MIZUSHIMA [11], so erhält man völlige Übereinstimmung unter der Bedingung, daß die Konstanten $A_{\mu\mu}$ und $A_{\mu\lambda}$ Null sind. Eine Berechnung mit den hier vorweggenommenen Zahlenwerten von μ_1 und ϱ_0 liefert für $A_{\mu\mu}$ nur 10^{-1} Hz und für $A_{\mu\lambda}$ 50 Hz. Im Rahmen der bisher erreichten experimentellen (absoluten) Genauigkeit von ± 10 kHz bei der Bestimmung von Termabständen kann man diese Konstanten daher getrost vernachlässigen, was auch hier geschehen soll.

Die verbleibende 3×3-Säkulardeterminante für die jeweils drei Rotationszustände für einen und denselben J-Wert zerfällt nun in das Produkt einer 1×1- und einer 2×2-Determinante, so daß die Lö-

[8] G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules, D. van Nostrand Co., 2. Auflage, New York 1953.

[9] C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Co., New York 1955.

[10] B. G. WEST u. M. MIZUSHIMA, Phys. Rev. **143**, 31 [1966].

[11] M. MIZUSHIMA u. R. M. HILL, Phys. Rev. **81**, 82 [1951].

sungen $W_{K=J,J}$ und $W_{K=J\pm1,J}$ sofort geschlossen angebbar sind:

$$\begin{aligned} W_{K=J,J}-W_0(v) &= J(J+1)\,[B_v-D_v\,J(J+1)]\;-[\mu_v+J(J+1)\,\mu_1]+\tfrac{2}{3}\,[\lambda_v+J(J+1)\,\varrho_v]\,,\\ W_{K=J\pm1,J}-W_0(v) &= B_v(J^2+J+1)-D_v(J^4+2J^3+7J^2+6J+2)-\tfrac{3}{2}\,\mu_v-\tfrac{1}{2}\,\mu_1(7J^2+7J+4)\\ &\quad-\tfrac{1}{3}\,\lambda_v-\tfrac{1}{3}\,\varrho_v(J^2+J+4)\pm\left(\frac{4J(J+1)}{(2J+1)^2}\,[\lambda_v+(J^2+J+1)\,\varrho_v]^2\right.\\ &\quad\left.+\left[(2J+1)\{B_v-\tfrac{1}{2}\,\mu_v-2D_v(J^2+J+1)-\tfrac{1}{2}\,\mu_1(J^2+J+4)\}-\frac{\lambda v}{2J+1}-\frac{1}{3}\,\varrho_v\,\frac{7J^2+7J+4}{2J+1}\right]^2\right)^{1/2}. \end{aligned} \tag{8}$$

Das Mikrowellenspektrum des $O^{16}O^{16}$-Moleküls entsteht durch magnetische Dipolübergänge zwischen den Feinstrukturtermen mit den Auswahlregeln $\Delta K=0$ und $\Delta J=\pm1$. Bislang wurde dieses Spektrum nur für $v=0$ beobachtet. Die Übergangsfrequenzen werden in der Literatur einheitlich wie folgt benannt:

$$W_{K,J=K}-W_{K,J=K-1}=\nu_-(K-1),\quad W_{K,J=K}-W_{K,J=K+1}=\nu_+(K+1).$$

Mit den Gln. (8) erhält man – bis auf Druckfehler – das gleiche Ergebnis wie West und Mizushima [10]:

$$\begin{aligned} \nu_\pm(n=K\pm1) &= \lambda_v+\tfrac{1}{2}\,\mu_v+(\varrho_v+\tfrac{5}{2}\,\mu_1)\,(n^2+n+2)-4\,\mu_1\\ &\quad\pm\{\sqrt{f(n)}-(2n+1)\,[B_v-2D_v(n^2+n+1)+\tfrac{2}{3}\,\varrho_v-\mu_1]\}\,,\\ f(n) &= \left\{(2n+1)\,[(B_v-\mu_v/2)-(2D_v+\mu_1/2)\,(n^2+n+1)-\tfrac{3}{2}\,\mu_1]-\frac{\lambda v}{2n+1}-\frac{1}{3}\,\varrho_v\,\frac{7n^2+7n+4}{2n+1}\right\}^2\\ &\quad+\frac{4n(n+1)}{(2n+1)^2}\,[\lambda_v+(n^2+n+1)\,\varrho_v]^2. \end{aligned} \tag{9}$$

Eine experimentell leicht prüfbare Folgerung der Gln. (9) lautet:

$$\nu_+(K-1)+\nu_-(K-1)=2\,\lambda_v+\mu_v-8\,\mu_1+2\,(\varrho_v+\tfrac{5}{2}\,\mu_1)\,(K^2-K+2). \tag{10}$$

Die Auswertung der Mikrowellenmessungen von Zimmerer und Mizushima [12] und von West und Mizushima [10] liefert zunächst mit Hilfe der Beziehung (10) die Werte für $2\,\lambda_0+\mu_0-8\,\mu_1$ und $\varrho_0+5/2\,\mu_1$. Man erhält nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$\begin{aligned} 2\,\lambda_0+\mu_0-8\,\mu_1 &= 118\,750{,}089\;5\;\;(85)\;\;\text{MHz},\\ \varrho_0+5/2\,\mu_1 &= \quad\;\;57{,}850\;2\;\;(93)\;\;\text{kHz}. \end{aligned}$$

Die weitere Auswertung, um die einzelnen Moleküldaten zu gewinnen, ist mathematisch recht schwierig; sie nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu errechnen, war nicht möglich. Auf relativ einfache Weise gelingt nur noch die Berechnung von $B_0-2\,D_0$:

$$B_0-2\,D_0=43\,100{,}146\;\;(120)\;\;\text{MHz}.$$

Es fehlen nun noch drei Gleichungen für D_0, μ_0 und μ_1. In der Arbeit von West und Mizushima [10] wird außerdem noch H_0 – dort B_2 – bestimmt. Da diese Werte [10] von den Werten der vorausgehenden Arbeit [12] stark abweichen – im wesentlichen gemeint sind hier die Konstanten D_0 und H_0 –, wurde an Hand der Theorie von Dunham (vgl. [9]) mit den von Herzberg [13] vorliegenden Werten ω_e, $\omega_e x_e$, B_e und α_e eine theoretische Berechnung von D_0 und H_0 durchgeführt:

$$\begin{aligned} D_0 &= D_e-\beta_e/2\\ &= 4\,B_e\,\varepsilon^2(1+3\,\varepsilon(\tfrac{19}{2}+9\,a_1+9\,a_1^2/2-4\,a_2))\\ &= 145\;\text{kHz}\,,\\ H_0 &\approx H_e=16\,B_e\,\varepsilon^4(3+a_1)=5\cdot10^{-3}\;\text{Hz}\,. \end{aligned}$$

Danach scheint der ältere Wert [12] von D_0 der bessere zu sein. Er paßt auch wesentlich besser zu dem von Herzberg [13] gemessenen Wert von 147,3(6) kHz. Auf eine Berücksichtigung von H_0 wird hier verzichtet. Außer der oben durchgeführten Abschätzung kann das endgültige Resultat, das die gemessenen Linienfrequenzen mit den berechneten vergleicht und als Maß für die Ungenauigkeit der Berechnungen die Summe der Quadrate der Abweichungen nimmt, zur Rechtfertigung herangezogen werden. Es zeigt sich nämlich, daß mit $D_0\approx145$ kHz, aber ohne H_0 die berechneten Übergangsfrequenzen nur besser werden. Wegen der sehr komplizierten Rechnungen soll hier auf Fehlerangaben für D_0, μ_0 und μ_1 verzichtet werden, da sie für die Deutung der EPR-Messungen ohnehin nicht nötig sind.

[12] R. W. Zimmerer u. M. Mizushima, Phys. Rev. **121**, 152 [1961].

[13] H. D. Babcock u. L. Herzberg, J. Astrophys. **108**, 167 [1948].

Sämtliche Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Tabelle 1 enthält die Molekülparameter, Tab. 2 die gemessenen und berechneten Linienfrequenzen. Den Vergleich der Frequenzen der Mikrowellenübergänge vermittelt Abb. 2.

	Diese Arbeit		West und Mizushima[10]		
B_0	43 100,436 (120)	MHz	B_0	43 100,3 (2)	MHz
D_0	145,04	kHz	B_1	92 (1)	kHz
H_0	—		B_2	5 (2)	Hz
λ_0	59 501,3368	MHz	λ_0	59 501,397 (15)	MHz
ϱ_0	58,4657	kHz	λ_1	58,45 (4)	kHz
μ_0	− 252,586	MHz	μ_0	− 252,704 (1)	MHz
μ_1	− 246,28	Hz	μ_1	− 240 (4)	Hz

Tab. 1. Die $O^{16}O^{16}$-Molekülparameter.

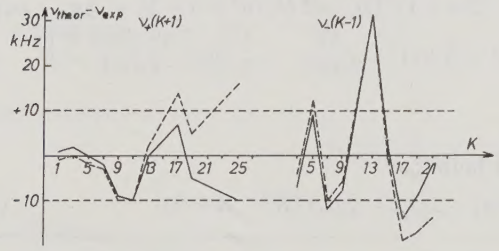

Abb. 2. Abweichung der gemessenen von den berechneten Mikrowellenfrequenzen. ——— Diese Arbeit, — — — West und Mizushima[10]. Zum Vergleich ist die Fehlergrenze ±10 kHz der experimentellen Werte eingetragen.

Die Moleküldaten von Herzberg[13] benötigen zur Umrechnung der Einheiten den Wert der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum $c = 299\,792{,}5$ km/s (Cohen und Dumond[14]). λ_0 und μ_0 von Herzberg[13] stimmen dann im Rahmen der sehr großen Fehler mit den hier tabellierten Werten überein. Außer D_0 (s. o.) kann nur B_0 mit vergleichbarer Genauigkeit angegeben werden. Herzberg[13] findet

$$(B_0)_{\text{Herzberg}} = 43\,103{,}266\,(450)\ \text{MHz}.$$

Dieser Wert darf jedoch nicht direkt mit dem hier gefundenen Wert B_0 verglichen werden. Vielmehr handelt es sich bei Herzberg[13] um den Wert $B_0 - \mu_1 + \frac{2}{3}\varrho_0$. Hierfür ergibt sich mit unseren Werten 43 100,475 (120) MHz. Es war leider unmöglich, die recht beträchtliche Diskrepanz zu klären.

Der Übergang der Matrix $H(J)$ von H_{eff} im Eigenfunktionssystem des Hundschen Kopplungsfalles b) zur Diagonalmatrix W mit den Eigenwerten $W_{J,J}$ und $W_{J\pm1,J}$ kann beschrieben werden durch eine unitäre Transformation $S(J)$:

$$W = S^{-1} H S, \qquad S^+ S = 1\,.$$

Wegen der besonderen Form von $H(J)$ findet man für $S(J)$ sofort:

$$S(J) = \begin{pmatrix} a(J) & 0 & c(J) \\ 0 & 1 & 0 \\ -c(J) & 0 & a(J) \end{pmatrix}, \qquad a^2(J) + c^2(J) = 1, \quad W_3 = W_{J+1,J},$$

$$H_{33} = (J+1\,J\,|\,\mathsf{H}_{\text{eff}}\,|\,J+1\,J), \quad H_{31} = (J+1\,J\,|\,\mathsf{H}_{\text{eff}}\,|\,J-1\,J), \quad c^2(J) = (H_{33}-W_3)^2/[(H_{33}-W_3)^2 + H_{31}^2]. \tag{11}$$

Mit den eigenen tabellierten Molekülparametern des $O^{16}O^{16}$ gewinnt man die Koeffizienten der Transformationsmatrix $S(J)$, vgl. Tab. 3. Die absolute Genauigkeit der angegebenen Werte $c(J)$ beträgt dann $\Delta c(J) = 4 \cdot 10^{-7}$.

K	$\nu_+(K+1)$ West und Mizushima[10] gemessen	$\nu_+(K+1)$ West und Mizushima[10] berechnet	$\nu_+(K+1)$ Diese Arbeit berechnet	$\nu_-(K-1)$ West und Mizushima[10] gemessen	$\nu_-(K-1)$ West und Mizushima[10] berechnet	$\nu_-(K-1)$ Diese Arbeit berechnet
1	56 264,766	56 264,765	56 264,767			
3	58 446,580	58 446,580	58 446,582	62 486,255	62 486,251	62 486,248
5	59 590,978	59 590,976	59 590,978	60 306,044	60 306,056	60 306,053
7	60 434,776	60 434,773	60 434,774	59 164,215	59 164,205	59 164,203
9	61 150,570	61 150,560	61 150,561	58 323,885	58 323,879	58 323,877
11	61 800,169	61 800,159	61 800,159		57 612,488	57 612,487
13	62 411,223	62 411,225	62 411,223	56 968,180	56 968,211	56 968,211
15		62 997,991	62 997,987	56 363,393	56 363,393	56 363,395
17	63 568,520	63 568,534	63 568,527	55 783,819	55 783,800	55 783,805
19	64 127,777	64 127,782	64 127,772	55 221,372	55 221,355	55 221,363
21		64 678,914	64 678,900	54 671,145	54 671,131	54 671,143
23	65 224,12	65 224,073	65 224,054			
25	65 764,744	65 764,760	65 764,734			
27			66 302,022			

Tab. 2. Die $O^{16}O^{16}$-Mikrowellenübergangsfrequenzen in MHz.

[14] E. R. Cohen u. J. W. M. DuMond, Rev. Mod. Phys. **37**, 537 [1965].

J	$a(J)$ Tinkham und Strandberg[2]	$a(J)$ Diese Arbeit	$c(J)$ Tinkham und Strandberg[2]	$c(J)$ Diese Arbeit
2	0,990351	0,990349927	0,138582	0,1385894
4	0,997059	0,997058676	0,076638	0,0766420
6	0,998594	0,998593886	0,053009	0,0530118
8	0,999178	0,999178273	0,040530	0,0405312
10	0,999462	0,999461476	0,032813	0,0328140
12	0,999620	0,999619862	0,027569	0,0275705
14	0,999717	0,999717313	0,023776	0,0237759
16	0,999782	0,999781508	0,020902	0,0209030
18	0,999825	0,999826023	0,018652	0,0186527
20	0,999858	0,999858152	0,016842	0,0168427
22	0,999881	0,999882097	0,015355	0,0153555
24	0,999900	0,999900421	0,014112	0,0141120
26	0,999914	0,999914752	0,013057	0,0130571
28		0,999926173		0,0121510

Tab. 3. Die Koeffizienten der Transformationsmatrix $S(J)$.

Mit Hilfe der Koeffizienten $a(J)$ und $c(J)$ lassen sich nun auch die Eigenfunktionen von H_{eff} – entwickelt nach den Eigenfunktionen des Hundschen Kopplungsfalles b) – angeben.

$$\begin{aligned}
|W_{K,K+1}M_J) &= |3(K)) \\
&= a(K+1)|KK+1M_J) \\
&\quad - c(K+1)|K+2K+1M_J), \\
|W_{K,K}M_J) &= |2(K)) = |KKM_J), \\
|W_{K,K-1}M_J) &= |1(K)) \\
&= c(K-1)|K-2K-1M_J) \\
&\quad + a(K-1)|KK-1M_J).
\end{aligned} \tag{12}$$

2. *Das $O^{16}O^{16}$-Molekül in einem äußeren Magnetfeld* $\mathfrak{H}$

Befindet sich das $O^{16}O^{16}$-Molekül in einem homogenen, äußeren Magnetfeld $\mathfrak{H}(0,0,H_z=H)$, so muß der Hamilton-Operator H_{eff} durch einen Zusatzterm H_{magn} ergänzt werden, der der Wechselwirkung zwischen dem Molekül und dem Feld Rechnung trägt; er wird hier im wesentlichen in der Darstellung von Tinkham und Strandberg[3] übernommen. Unter Berücksichtigung von Wechselwirkungen mit benachbarten Elektronenzuständen erhalten diese Autoren für den Grundzustand:

$$\mathsf{H}_{\text{magn}} = -g_S^e \mu_B H \mathsf{S}_z - g_R \mu_B H \mathsf{K}_z - g_L^e \mu_B H \sum_{g=x',y'} \Phi_{zg} \mathsf{S}_g$$

Φ_{zg}: Richtungskosinus zwischen den Richtungen z und g, $g_R = g_R^e + g_R^k$.

Die einzelnen Summanden bedeuten der Reihe nach die Energiebeiträge aus den Wechselwirkungen des äußeren Feldes mit: dem magnetischen Moment des Gesamtelektronenspins $\boldsymbol{S}(g_S^e)$, dem magnetischen Moment der Rotation des Moleküls $\boldsymbol{K}(g_R^k)$ und dem magnetischen Moment des Gesamtbahndrehimpulses $\boldsymbol{L}$ der Elektronen, das durch die Beimischung von Π-Elektronenzuständen zum Σ-Elektronengrundzustand entsteht. Dieses magnetische Bahnmoment läßt sich in Komponenten entlang $\boldsymbol{K}$ (g_R^e) und $\boldsymbol{S}(g_L^e)$ zerlegen.

Um die Matrixelemente von H_{magn} im Eigenfunktionssystem von H_{eff} zu berechnen, braucht man zunächst die Matrixelemente von S_z, K_z und $\sum_{g=x',y'} \Phi_{zg} \mathsf{S}_g$ im Eigenfunktionssystem des Hundschen Kopplungsfalles b). Aus diesen findet man dann mit der unitären Transformation $S(J)$ die gesuchten Matrixelemente.

$$\begin{aligned}
H_{11}^r &= M_J\left[g_r - \frac{a^2(K-1)}{K} + \frac{c^2(K-1)}{K-1} - g_l \frac{2}{2K-1}\left\{a^2(K-1) - c^2(K-1) + \frac{a(K-1)\,c(K-1)}{\sqrt{K(K-1)}}\right\}\right], \\
H_{22}^r &= M_J\left[g_r + \frac{1}{K(K+1)}\right], \\
H_{33}^r &= M_J\left[g_r + \frac{a^2(K+1)}{K+1} - \frac{c^2(K+1)}{K+2} + g_l \frac{2}{2K+3}\left\{a^2(K+1) - c^2(K+1) + \frac{a(K+1)\,c(K+1)}{\sqrt{(K+1)(K+2)}}\right\}\right], \\
H_{12}^r &= \sqrt{K^2 - M_J^2}\,\sqrt{\frac{K+1}{2K+1}}\left[\frac{a(K-1)}{K} + \frac{g_l}{2K-1}\left\{a(K-1) - c(K-1)\sqrt{\frac{K-1}{K}}\right\}\right], \\
H_{23}^r &= \sqrt{(K+1)^2 - M_J^2}\,\sqrt{\frac{K}{2K+1}}\left[\frac{a(K+1)}{K+1} + \frac{g_l}{2K+3}\left\{a(K+1) + c(K+1)\sqrt{\frac{K+2}{K+1}}\right\}\right], \\
N_{21}^r &= \sqrt{(K+1)^2 - M_J^2}\,\sqrt{\frac{K}{2K+1}}\left[\frac{c(K+1)}{K+1} - \frac{g_l}{2K+3}\left\{a(K+1)\sqrt{\frac{K+2}{K+1}} - c(K+1)\right\}\right], \\
N_{32}^r &= -\sqrt{(K+2)^2 - M_J^2}\,\sqrt{\frac{K+3}{2K+5}}\left[\frac{c(K+1)}{K+2} + \frac{g_l}{2K+3}\left\{a(K+1)\sqrt{\frac{K+1}{K+2}} + c(K+1)\right\}\right], \\
N_{31}^r &= M_J\left[a(K+1)\,c(K+1)\frac{2K+3}{(K+1)(K+2)} + \frac{g_l}{2K+3}\left\{4a(K+1)\,c(K+1) - \frac{a^2(K+1) - c^2(K+1)}{\sqrt{(K+1)(K+2)}}\right\}\right].
\end{aligned} \tag{13}$$

Dabei werden folgende Bezeichnungen verwendet:

$$(v\,S\,W_{K,J}\,M_J\,|\,\mathsf{H}_{\text{magn}}\,|\,v\,S\,W_{K',J'}\,M_J) = -g\,\mu_B\,H(v\,S\,W_{K,J}\,M_J\,|\,\mathsf{H}^{\text{r}}_{\text{magn}}\,|\,v\,S\,W_{K',J'}\,M_J)\,,$$

$$g = g^{\text{e}}_{\text{S}} - g_{\text{R}}\,,\quad g_{\text{R}}/g = g_{\text{r}}\,,\quad g^{\text{e}}_{\text{L}}/g = g_{\text{l}}\,,$$

$$(v\,S\,W_{K,J}\,M_J\,|\,\mathsf{H}^{\text{r}}_{\text{magn}}\,|\,v\,S\,W_{K',J'}\,M_J) = (i(K)\,|\,\mathsf{H}^{\text{r}}_{\text{magn}}\,|\,k(K')) = (k(K')\,|\,\mathsf{H}^{\text{r}}_{\text{magn}}\,|\,i(K))$$
$$= H^{\text{r}}_{ik}\,\delta_{KK'} + N^{\text{r}}_{ik}\,\delta_{K+2K'} \qquad (i,k=1,2,3).$$

Alle anderen Matrixelemente sind Null.

Die Energieterme des $O^{16}O^{16}$-Moleküls im Magnetfeld gewinnt man durch Lösen der Säkulargleichung. Diese hat die Form:

$$\begin{array}{c|cccccccccc|}
 & & & & & 0 & & & 0 & & 0 \\
 & & x-E & x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \\
K-2 & & x & x-E & x & x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & 0 & x & x-E & x & x & 0 & 0 & 0 & \\
 & & 0 & x & x & x-E & x & 0 & 0 & 0 & \\
K & 0 & 0 & 0 & x & x & x-E & x & x & 0 & 0 \\
 & & 0 & 0 & 0 & 0 & x & x-E & x & x & \\
 & & 0 & 0 & 0 & 0 & x & x & x-E & x & \\
K+2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x & x & x-E & x \\
 & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x & x-E \\
 & 0 & & 0 & & & 0 & & & & \\
\end{array} = 0\,.$$

Da der Energieabstand der Rotationsterme im Vergleich zur Größe der Aufspaltung der Feinstrukturterme im Magnetfeld groß ist – dies gilt in zunehmendem Maße für die höheren Rotationsquantenzahlen –, genügt als gute Näherungslösung E^0 die Lösung der Säkulardeterminante eines einzelnen Rotationszustandes.

Mathematisch besonders einfach sind die drei ZEEMAN-Terme eines Rotationszustandes K mit den größten magnetischen Quantenzahlen $M_J = K+1$ und $M_J = K$ zu berechnen (vgl. Abb. 3). Sie gehören zu den Feinstrukturtermen mit den Energien $W_{K,K+1}$ und $W_{K,K}$ des feldfreien Zustandes (im folgenden immer auf $W_0(v=0)$ bezogen). Die Säkulardeterminanten und deren Lösungen E^0 lauten für diese Fälle:

$$M_J = K+1: \qquad H^{\text{r}}_{33}(K+1)\,x + W_{K,K+1} - E^0 = 0\,,\quad E^0_{K,K+1,K+1} = W_{K,K+1} + H^{\text{r}}_{33}(K+1)\,x; \tag{14}$$

$$M_J = K: \qquad \begin{vmatrix} H^{\text{r}}_{22}(K)\,x + W_{K,K} - E^0 & H^{\text{r}}_{23}(K)\,x \\ H^{\text{r}}_{23}(K)\,x & H^{\text{r}}_{33}(K)\,x + W_{K,K+1} - E^0 \end{vmatrix} = 0\,.$$

$$E^0_{\substack{K,K,K\\K,K+1,K}} = \tfrac{1}{2}\,[H^{\text{r}}_{22}(K)\,x + H^{\text{r}}_{33}(K)\,x + W_{K,K} + W_{K,K+1}]$$
$$\pm\sqrt{\tfrac{1}{4}\,[W_{K,K} - W_{K,K+1} + H^{\text{r}}_{22}(K)\,x - H^{\text{r}}_{33}(K)\,x]^2 + [H^{\text{r}}_{23}(K)\,x]^2},$$

$$E^0_{K,K,K} = W_{K,K} - \tfrac{1}{2}\,\nu_+(K+1) + \tfrac{1}{2}\,[H^{\text{r}}_{22}(K) + H^{\text{r}}_{33}(K)]\,x \tag{15}$$
$$+\sqrt{[\tfrac{1}{2}\,\nu_+(K+1) - \tfrac{1}{2}\,[H^{\text{r}}_{33}(K) - H^{\text{r}}_{22}(K)]\,x]^2 + [H^{\text{r}}_{23}(K)\,x]^2},$$

$$E^0_{K,K+1,K} = W_{K,K+1} + \tfrac{1}{2}\,\nu_+(K+1) + \tfrac{1}{2}\,[H^{\text{r}}_{22}(K) + H^{\text{r}}_{33}(K)]\,x$$
$$-\sqrt{[\tfrac{1}{2}\,\nu_+(K+1) - \tfrac{1}{2}\,[H^{\text{r}}_{33}(K) - H^{\text{r}}_{22}(K)]\,x]^2 + [H^{\text{r}}_{23}(K)\,x]^2} \tag{16}$$
$$(x = -g\,\mu_B\,H).$$

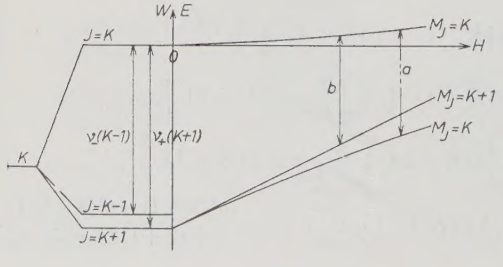

Abb. 3. Schematische Darstellung der Feinstruktur und der ZEEMAN-Aufspaltung eines Rotationstermes K. Eingezeichnet sind nur diejenigen ZEEMAN-Terme mit den größten magnetischen Quantenzahlen M_J.

Will man den Einfluß benachbarter Rotationszustände auf diese drei ZEEMAN-Terme untersuchen, so muß man wieder auf die volle Säkulardeterminante zurückgehen. Bei den gewählten extremen Werten von M_J bricht die Folge der Rotationszustände unterhalb von K ab und zu berücksichtigen sind nur die Terme mit den Rotationsquantenzahlen $K+2$, $K+4$, $K+6$ usw. Es zeigt sich, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit sogar nur der benachbarte Rotationsterm $K+2$ von Bedeutung ist. Die Rechnung auf Grund einer Kettenbruchdarstellung der Säkulardeterminante (vgl. Mathematischer Anhang) liefert an Stelle der Matrixelemente H^r korrigierte Werte $\boldsymbol{H}^r$, die von der Lösung E selber abhängen. Diese Abhängigkeit ist allerdings recht schwach, so daß es im allgemeinen genügt, hier die Lösungen E^0 zu verwenden. Gegebenenfalls ist durch Iteration der (im Rahmen der Meßgenauigkeit) wahre Wert aufzusuchen; die Lösungen werden dann ebenfalls durch die Gln. (14), (15) und (16) wiedergegeben, dabei ist nur H^r jeweils durch $\boldsymbol{H}^r$ zu ersetzen. Die expliziten Rechnungen geben den Wert $\Delta E = E^0 - E$ (siehe Tab. 6).

Zur Bestimmung der Transformationsmatrix zur Diagonalisierung von $\mathsf{H}_{\text{eff}} + \mathsf{H}_{\text{magn}}$ benötigt man die Lösungen der vollen Säkulardeterminante. Diese sind allerdings explizit nicht angebbar, so daß man auf Näherungslösungen angewiesen ist. Die gesuchte Transformationsmatrix wird ausschließlich zur Berechnung von Linienintensitäten benutzt. Experimentell lassen sich diese normalerweise nur mit einer Genauigkeit in der Größenordnung Prozent bestimmen. Bei den von uns ausgesuchten Termen ($M_J = K+1$ und $M_J = K$) ergeben sich die Termlagen schon mit einer Genauigkeit von mindestens 10^{-3}, wenn man die Säkulardeterminante eines einzelnen Rotationszustandes löst. Für die folgende Berechnung der Intensitäten der Spektrallinien genügt es deshalb, die Transformationsmatrix zu bestimmen, die die Säkulardeterminante eines einzelnen Rotationszustandes diagonalisiert. Die unitäre Transformation heiße $T(\mathrm{K})$:

$$\begin{pmatrix} E^0_{K,K-1,M_J} & 0 & 0 \\ 0 & E^0_{K,K,M_J} & 0 \\ 0 & 0 & E^0_{K,K+1,M_J} \end{pmatrix} = T^{-1}(K) \begin{pmatrix} H_{11}+W_{K,K-1} & H_{12} & 0 \\ H_{12} & H_{22}+W_{K,K} & H_{23} \\ 0 & H_{23} & H_{33}+W_{K,K+1} \end{pmatrix} T(K)$$

$$T = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} & t_{13} \\ t_{21} & t_{22} & t_{23} \\ t_{31} & t_{32} & t_{33} \end{pmatrix}, \qquad T^+(K)\, T(K) = 1\,. \tag{17}$$

Die uns besonders interessierenden Fälle für maximale M_J-Werte lauten dann:

$$M_J = K+1: \qquad t_{33}(K+1)\, E^0_{K,K+1,K+1} = [W_{K,K+1} + H_{33}(K+1)]\, t_{33}(k+1), t_{33}(K+1) = 1; \tag{18}$$

$$M_J = K: \qquad \begin{pmatrix} t_{22} & t_{23} \\ t_{32} & t_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E^0_{K,K,K} & 0 \\ 0 & E^0_{K,K+1,K} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} W_{K,K}+H_{22}(K) & H_{23}(K) \\ H_{23}(K) & W_{K,K+1}+H_{33}(K) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_{22} & t_{23} \\ t_{32} & t_{33} \end{pmatrix}$$

$$t_{22}(K) = t_{33}(K) = T_1(K), \; -t_{23}(K) = t_{32}(K) = T_2(K), \quad T_1^2(K) + T_2^2(K) = 1\,, \tag{19}$$

$$T_1^2(K) = H_{23}^2(K) / [H_{23}^2(K) + (E^0_{K,K,K} - W_{K,K} - H_{22}(K))^2]\,.$$

Die Eigenfunktionen der ausgesuchten Energiezustände findet man durch Matrixmultiplikation:

$$\begin{aligned} |v\,S\,E^0_{K,K+1,K+1}) &= |v\,S\,W_{K,K+1}\,K+1), \\ |v\,S\,E^0_{K,K+1,K}) &= -T_2(K)\,|v\,S\,W_{K,K}\,K) + T_1(K)\,|v\,S\,W_{K,K+1}\,K), \\ |v\,S\,E^0_{K,K,K}) &= T_1(K)\,|v\,S\,W_{K,K}\,K) + T_2(K)\,|v\,S\,W_{K,K+1}\,K). \end{aligned} \tag{20}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten für magnetische Dipolstrahlung beim Übergang von einem Zustand $|v\,S\,E_{K,J,M_J})$ nach $|v'\,S'\,E_{K',J',M_{J'}})$ sind proportional zu:

$$|(v\,S\,E_{K,J,M_J}|\,\boldsymbol{\mu}\,\mathfrak{H}_{\mathrm{MW}}\,|\,v'\,S'\,E_{K',J',M_{J'}})|^2 \quad (\mathfrak{H}_{\mathrm{MW}}\text{: Mikrowellenfeldstärke}),$$

wobei $\boldsymbol{\mu}$ der Operator des gesamten magnetischen Momentes des Moleküls ist, also:

$$\boldsymbol{\mu} = -g^{\mathrm{e}}_{\mathrm{S}}\,\mu_{\mathrm{B}}\,\mathbf{S} - g_{\mathrm{R}}\,\mu_{\mathrm{B}}\,\mathbf{K} - g^{\mathrm{e}}_{\mathrm{L}}\,\mu_{\mathrm{B}} \sum_{g=x',y'} \boldsymbol{\Phi}_g\,\mathsf{S}_g\,, \quad \boldsymbol{\Phi}_g = (\Phi_{xg}, \Phi_{yg}, \Phi_{zg})$$

Strenge Auswahlregeln sind dann $\Delta v = 0$, $\Delta S = 0$ und $\Delta M_J = 0, \pm 1$. Bezüglich K und J lassen sich allgemeine Auswahlregeln nicht angeben; es sind hier alle Kombinationen möglich, sofern der korrespondierende Term $K'\,J'$ überhaupt einen ZEEMAN-Term mit entsprechendem M_J'-Wert enthält.

Für die Praxis kommt man zu Auswahlregeln für K und J, weil da nur Übergänge mit nicht zu kleinen Übergangswahrscheinlichkeiten interessieren. In diesem Fall darf man vom gesamten magnetischen Moment des Moleküls die Glieder mit g_{R} und $g^{\mathrm{e}}_{\mathrm{L}}$ vernachlässigen, da $g_{\mathrm{R}}/g^{\mathrm{e}}_{\mathrm{S}}$ und $g^{\mathrm{e}}_{\mathrm{L}}/g^{\mathrm{e}}_{\mathrm{S}}$ kleiner als 10^{-3} sind. Außer-

dem ist es sinnvoll, die Funktionen $|vSE_{K,J,M_J})$ durch die genähert gültigen Funktionen $|vSE^0_{K,J,M_J})$ zu ersetzen, so daß die Übergangswahrscheinlichkeiten in Näherung zu $|(vSE^0_{K,J,M_J}|(\mathbf{S}\,\mathfrak{H}_{MW})|vSE^0_{K',J',M'_J})|^2$ proportional sind. Man findet dann die genähert gültigen Auswahlregeln $\Delta K = 0,\ \pm 2$ und $\Delta J = 0,\ \pm 1,\ \pm 2$. Die Übergänge $\Delta M_J = 0$ sind immer schwächer als die entsprechenden Übergänge $\Delta M_J = \pm 1$.

Zwischen den ausgesuchten Termen $E_{K,K+1,K+1}$, $E_{K,K+1,K}$ und $E_{K,K,K}$ gibt es danach genau drei Übergänge, nämlich:

$$\begin{aligned}
&\text{Typ a: } E_{K,K+1,K} \rightarrow E_{K,K,K} : && \Delta K = 0, && \Delta J = -1, && \Delta M_J = 0;\\
&\text{Typ b: } E_{K,K+1,K+1} \rightarrow E_{K,K,K} : && \Delta K = 0, && \Delta J = -1, && \Delta M_J = -1;\\
&\text{Typ c: } E_{K,K+1,K} \rightarrow E_{K,K+1,K+1} : && \Delta K = 0, && \Delta J = 0, && \Delta M_J = +1.
\end{aligned}$$

Für die Beobachtung im Q-Band scheidet der Übergang c aus, da mit den üblichen Feldstärken (bis 15 kG) der Abstand der ZEEMAN-Terme nicht bis zur Energie eines Q-Band-Quants gesteigert werden kann. Dieser Übergang sollte im X-Band gut beobachtbar sein. Die Übergangswahrscheinlichkeiten P der Übergänge a und b lassen sich auf einfache Weise mit den Matrixelementen von S_i im HUNDschen Kopplungsfall b) und den unitären Transformationen $S(J)$ und $T(K)$ berechnen:

$$\begin{aligned}
P_a &\sim |(E^0_{K,K+1,K}|\,S_z\,|E^0_{K,K,K})|^2 \qquad (21)\\
&= \Big[T_1(K)\,T_2(K)\,\Big\{a^2(K+1)\,\frac{K}{K+1} - \frac{1}{K+1} - c^2(K+1)\,\frac{K}{K+2}\Big\} + \frac{\sqrt{K}}{K+1}\,a(K+1)\,\{T_1^2(K) - T_2^2(K)\}\Big]^2\\
P_b &\sim |(E^0_{K,K+1,K+1}|\,S^+\,|E^0_{K,K,K})|^2\\
&= \Big[\sqrt{2(K+1)}\,T_2(K)\,\Big\{\frac{a^2(K+1)}{K+1} - \frac{c^2(K+1)}{K+2}\Big\} - T_1(K)\,a(K+1)\,\sqrt{\frac{2K}{K+1}}\Big]^2. \qquad (22)
\end{aligned}$$

3. Die Intensitätsverhältnisse magnetischer Dipolübergänge im $O^{16}O^{16}$-Molekül in einem Doppelmodulations-EPR-Spektrometer

Gesucht sind die Verhältnises von Signalspannungen $\mathfrak{U}_S$ verschiedener Übergänge in einem Doppelmodulations-EPR-Spektrometer beim Wendepunkt der Absorptionskurve für konstante Mikrowelleneinfallsleistung P_0 und konstante Temperatur T des O_2-Gases. Die normale theoretische Analyse liefert die Änderung $(1/Q)_{ij}$ der Resonatorgüte Q eines vollständig mit Gas gefüllten Resonators durch Absorption beim Übergang vom Zustand i nach j (i sei der energetisch tiefere Zustand):

$$(1/Q)_{ij} = \frac{4\pi N \nu}{kT}\,|(\mu_r)_{ij}|^2\,\frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_{M_J}\exp\{-E_{M_J}/kT\}}\,\frac{\Delta\nu}{(\nu-\nu_{ij})^2+\Delta\nu^2};$$

ν: Mikrowellenfrequenz, $\nu_{ij} = E_j - E_i$: Übergangsfrequenz, $\Delta\nu$: Halbwertsbreite der LORENTZ-Linienformfunktion, N: Anzahl der $O^{16}O^{16}$-Moleküle im Resonator.

$$\begin{aligned}
|(\mu_r)_{ij}|^2 &= (g^e_S)^2\,\mu_B^2\,|(E_i|\,\mathbf{S}\,\mathfrak{H}_{MW}\,|E_j)|^2/(H^2_{MW})\\
&= f_{ij}(g^e_S)^2\,\mu_B^2\,|(E_i|\,S_r\,|E_j)|^2 \qquad (23)\\
&= f_{ij}(g^e_S)^2\,\mu_B^2\,|(S_r)_{ij}|^2
\end{aligned}$$

Die Tabelle 4 gibt neben den Koeffizienten der Transformationsmatrix $T(K)$ die daraus für die Magnetfelder, bei denen die Übergänge a und b bei 35,8 GHz beobachtet wurden, berechneten Übergangsmatrixelemente $|(S_r)_{ij}|^2$ an. Die Faktoren f_{ij} der Gl. (23), die den Anteil an Strahlung einer bestimmten Polarisation im Resonator kennzeichnen, hängen nur vom Resonatortyp, von der Ankopplung des Resonators an die Mikrowellenleitung und von der Lage des Resonators im statischen Magnetfeld ab.

In einem Doppelmodulations-EPR-Spektrometer wird die Mikrowellenfrequenz konstant gehalten, die

K	H(G)	$T_1(K)$	$T_2(K)$	$\lvert(S_r)_{ij}\rvert^2$
3	13 943	0,93746	0,34808 b	0,872
5	11 820	0,95820	0,28610 b	1,147
7	11 165	0,96771	0,25205 b	1,331
9	10 916	0,97233	0,23363 b	1,434
11	10 834	0,97687	0,21382 b	1,525
	14 556	0,94256	0,33405 a	0,227
13	10 839	0,97943	0,20176 b	1,583
	13 458	0,95917	0,28284 a	0,201
15	10 894	0,98134	0,19230 b	1,627
	12 967	0,96720	0,25403 a	0,181
17	10 981	0,98280	0,18468 b	1,661
	12 718	0,97209	0,23460 a	0,165
19	11 089	0,98396	0,17839 b	1,689
	12 598	0,97542	0,22036 a	0,152
21	11 212	0,98490	0,17313 b	1,712
23	11 346	0,98567	0,16869 b	1,731
25	11 489	0,98631	0,16488 b	1,748

Tab. 4. Die Koeffizienten der Transformationsmatrix $T(K)$ bei den Magnetfeldern der Übergänge a und b.

Nr.	ν_{MW}	H
1	35812,88	14950,3
2	44	14928,6
3	35811,72	14819,3
4	40	14781,8
5	21	14655,5
6	35811,26	14649,2
7	00	14636,1
8	02	14630,1
9	35810,84	14599,8
10	87	14573,3
11	35810,50	14557,1
12	48	14548,6
13	51	14536,2
14	35809,63	14522,1
15	49	14515,5
16	35809,45	14460,3
17	35	14423,3
18	27	14299,4
19	17	14242,9
20	18	14237,8
21	35809,15	14220,8
22	14	14187,0
23	12	14164,5
24	18	14119,7
25	16	14087,7
26	35809,09	14084,6
27	14	14052,8
28	11	13942,6
29	12	13920,6
30	35813,74	13906,9
31	35813,43	13833,2
32	28	13804,1
33	35812,84	13784,8
34	81	13775,5
35	79	13770,4
36	35812,77	13761,9
37	74	13750,5
38	74	13747,8
39	34	13701,2
40	25	13681,2
41	35812,26	13674,9
42	05	13621,7
43	05	13619,6
44	35811,96	13579,0
45	78	13552,4
46	35811,58	13536,8
47	52	13457,9
48	34	13426,9
49	27	13409,4
50	20	13329,6
51	35813,03	13300,1
52	35812,94	13278,5
53	04	13260,1
54	02	13237,3
55	35811,94	13202,2
56	35811,94	13199,2
57	88	13119,5
58	88	13107,1
59	74	13068,3
60	70	12967,3
61	35811,70	12960,7
62	56	12923,8
63	56	12915,3
64	56	12910,3
65	56	12908,9
66	35811,44	12832,3
67	45	12825,7
68	42	12722,4
69	42	12718,5
70	42	12709,3
71	35811,44	12662,0
72	40	12644,5
73	40	12632,6
74	42	12600,8
75	42	12598,6
76	35811,42	12597,5
77	30	12553,6
78	25	12539,1
79	24	12508,7
80	32	12479,2
81	35811,30	12407,5
82	28	12366,6
83	28	12300,5
84	35813,75	12256,2
85	62	12200,1
86	35813,51	12178,8
87	51	12175,4
88	38	12156,1
89	30	12087,6
90	20	12071,5
91	35813,15	12057,6
92	14	12033,1
93	13	12026,3
94	06	12004,6
95	35812,92	11925,3
96	35812,86	11902,3
97	86	11898,7
98	72	11819,3
99	64	11806,0
100	64	11796,3
101	35812,64	11792,3
102	36	11774,2
103	48	11663,8
104	48	11658,6
105	48	11643,2
106	35812,48	11637,9
107	30	11590,4
108	27	11536,4
109	28	11491,2
110	28	11488,9
111	35812,28	11484,5
112	12	11434,6
113	04	11426,0
114	04	11420,3
115	04	11417,4
116	35812,03	11346,4
117	35811,92	11306,3
118	92	11305,0
119	98	11212,3
120	98	11207,6
121	35811,70	11180,6
122	54	11166,2
123	54	11157,7
124	48	11134,5
125	48	11129,4
126	35811,75	11095,0
127	75	11089,3
128	73	11069,6
129	88	11051,0
130	80	10981,4
131	35811,80	10962,8
132	80	10949,5
133	80	10946,0
134	80	10916,3
135	80	10908,5
136	35811,80	10894,8
137	80	10876,4
138	80	10872,4
139	96	10854,9
140	96	10845,7
141	35811,96	10839,7
142	96	10834,9
143	96	10683,9
144	96	10643,9
145	96	10635,9
146	35812,02	10591,3
147	02	10525,2
148	02	10491,5
149	02	10455,8
150	02	10453,6
151	35811,99	10422,8
152	94	10409,6
153	35812,08	10381,6
154	04	10317,8
155	04	10308,7
156	35812,01	10286,5
157	01	10277,0
158	35811,98	10257,9
159	35812,12	10229,3
160	12	10225,1
161	35812,12	10216,7
162	12	10105,8
163	12	10096,1
164	12	10089,7
165	20	10038,0
166	35812,16	10015,5
167	16	10001,4
168	16	9912,49
169	36	9847,94
170	24	9826,89
171	35812,24	9821,96
172	24	9793,29
173	24	9719,2
174	56	9670,26
175	56	9656,08
176	35812,48	9640,73
177	48	9633,33
178	42	9616,35
179	56	9570,07
180	56	9553,59
181	35812,56	9548,98
182	58	9538,55
183	35813,48	9529,68
184	28	9477,37
185	24	9381,59
186	35813,24	9317,20
187	24	9294,83
188	16	9221,82
189	10	9189,82
190	04	9180,59
191	35813,02	9150,11
192	00	9137,91
193	35812,96	9100,47
194	96	9096,84
195	96	9090,91
196	35812,96	9079,59
197	96	9074,83
198	98	8992,48
199	98	8981,79
200	98	8979,03
201	35813,00	8973,16
202	35812,92	8877,23
203	84	8853,17
204	80	8813,55
205	80	8805,29
206	35812,80	8798,33
207	94	8766,16
208	96	8754,37
209	92	8600,44
210	84	8546,16
211	35812,86	8534,96
212	92	8427,33
213	92	8403,27
214	92	8367,06
215	88	8337,53
216	35812,80	8292,81
217	80	8217,84
218	80	8150,22
219	80	8142,59
220	80	8128,60
221	35812,80	8111,10
222	88	8050,62
223	88	8037,36
224	88	8002,19
225	88	7991,26
226	35812,88	7968,78
227	88	7944,49
228	88	7876,71
229	35813,12	7858,29
230	08	7849,19
231	35813,00	7793,56
232	00	7781,96
233	00	7776,47
234	35812,96	7724,20
235	96	7718,62
236	35812,88	7689,66
237	88	7637,65
238	88	7628,43
239	88	7501,42
240	88	7498,73
241	35812,88	7404,42
242	88	7295,64
243	88	7282,22
244	88	7278,35
245	88	7262,38
246	35813,88	7260,03
247	88	7236,67
248	88	7206,36
249	88	7181,82
250	88	7104,05
251	35812,84	7003,28
252	84	6990,85
253	84	6964,70
254	84	6956,26
255	84	6758,38
256	35812,92	6688,36
257	82	6663,74
258	82	6661,16
259	82	6654,63
260	83	6611,69
261	35812,84	6596,05
262	84	6535,80
263	88	6482,24
264	88	6320,76
265	88	6253,18
266	35813,20	6178,30
267	18	6153,08
268	16	6066,31
269	28	5903,73
270	26	5764,87
271	35813,26	5764,29
272	44	5713,60
273	44	5602,87
274	44	5401,59
275	44	5400,67

Tab. 5. Das Zeeman-Spektrum des $O^{16}O^{16}$-Moleküls.

Resonanzfrequenz der Linien über das statische Magnetfeld langsam variiert und der Momentanwert des Magnetfeldes mit kleinem Hub moduliert. Bei gegenüber der Linienbreite kleinem Hub spricht man von differentieller Modulation, weil die Registrierkurve in guter Näherung die Ableitung der Absorptionskurve darstellt. Bei differentieller Modulation mit der Modulationsamplitude $(H_{\mathrm{mod}})_i$, dem Verstärkungsfaktor V_i des Verstärkerkanals und einer Wendepunktsbreite ΔH_i der Absorptionslinie findet man für das Verhältnis zweier Signalspannungen $(\mathfrak{U}_S)_i$ zweier nicht gesättigter Übergänge:

$$\frac{(\mathfrak{U}_S)_1}{(\mathfrak{U}_S)_2} = \frac{V_1}{V_2}\,\frac{(H_{\mathrm{mod}})_1}{(H_{\mathrm{mod}})_2}\,\frac{\Delta H_2}{\Delta H_1}\,\frac{(\Delta\nu/p)_2}{(\Delta\nu/p)_1}\,\frac{|(\mu_r)_1|^2}{|(\mu_r)_2|^2} \cdot \exp\{-[(E_i)_1-(E_i)_2]/kT\}\,.$$

p ist der Druck, unter dem sich das Gas im Resonator befindet. Zur Berechnung der Teilchenzahl im Resonator wurde das ideale Gasgesetz herangezogen. Die Änderung der Boltzmannschen Zustandssumme infolge der Feldänderung kann vernachlässigt werden. Für Sauerstoff bei Zimmertemperatur ist es zulässig, die Exponentialfunktion durch

$$e^{-B_0[K_1(K_1+1)-K_2(K_2+1)]/kT}$$

zu ersetzen. Im Bereich der sogen. Druckverbreiterung der Spektrallinien ist der Wert $\Delta\nu/p$ eine Konstante (experimentelle Prüfung vgl. Tinkham und Strandberg [3]). Mit all diesen Näherungen erhält man als auf den vorliegenden Fall spezialisierte Gleichung, die auf Prozent genau sein sollte:

$$\frac{(\mathfrak{U}_S)_1}{(\mathfrak{U}_S)_2} = \frac{V_1}{V_2}\,\frac{(H_{\mathrm{mod}})_1}{(H_{\mathrm{mod}})_2}\,\frac{\Delta H_2}{\Delta H_1}\,\frac{|(\mu_r)_1|^2}{|(\mu_r)_2|^2}\cdot e^{-B_0\Delta[K(K+1)]/kT}\,. \tag{24}$$

III. Meßergebnisse und Auswertung

Tabelle 5 enthält das gesamte registrierte Spektrum von 275 Linien; die Übergangsfrequenzen ν_{MW} sind in MHz angegeben, die magnetischen Feldstärken H in G. Relative Linienintensitäten und Linienbreiten werden nicht angegeben, da der Gasdruck öfters geändert wurde. Die Umrechnung der Kernresonanzfrequenz ν_p auf Magnetfelder H erfolgte über den von Cohen und Dumond [14] veröffentlichten Wert:

$$H/\nu_p = 234{,}8747\ \mathrm{G/MHz}.$$

Zum erstenmal wurden außer den bisher bekannten Übergängen $\Delta J=0,\ \pm2$ und $\Delta M_J=0,\ \pm1$ – die ausführliche Veröffentlichung über Übergänge $\Delta M_J=0$ von Brink steht noch aus – auch Übergänge mit $\Delta J=\pm1$ und $\Delta M_J=0,\ \pm1$ beobachtet. Diese sind leicht von den anderen zu unterscheiden, da wegen der großen Nullfeldaufspaltung ν_+ oder ν_-, die größer als das verwendete Mikrowellenquant ν_{MW} ist, der Quotient $\mathrm{d}H/\mathrm{d}\nu_{\mathrm{MW}}$ negativ ist.

Einige der Übergänge wurden genauer untersucht, da sie sich für eine Auswertung besonders gut eignen, wie die theoretischen Überlegungen gezeigt haben. In Tab. 6 sind außer den gemessenen Werten der Protonenresonanzfrequenz ν_p und der Übergangsfrequenz ν_{MW} die unter Verwendung von ν_p berechneten Frequenzen ν_{th} eingetragen. Die verwendeten g-Faktoren sind diejenigen von Bowers, Kamper und Lustig [4]:

$$\left.\begin{aligned} g/g_p &= -658{,}088\,43,\\ g_R/g &= \ \ 63\ \mathrm{ppm},\\ g_L^e/g &= 1405\ \mathrm{ppm},\end{aligned}\right\}\quad g_S^e/g_p = -658{,}129\,89\,,$$

g_p: g-Faktor des Protons in Wasser in Einheiten des Bohrschen Magnetons.

Die (berechneten) Frequenzen ν_0 entstehen aus der Differenz je zweier Energieterme E^0, die durch das Diagonalisieren der Säkulardeterminante eines einzelnen Rotationszustandes gewonnen wurden. Der Unterschied $\Delta=\nu_{\mathrm{th}}-\nu_0$ entstammt der Änderung der Termlagen infolge der Einflüsse benachbarter Rotationszustände. Ferner angegeben sind die Wendepunktsbreiten $\Delta\nu_p$ der Linien.

Berücksichtigt man, daß die Magnetfeldmessung nur auf 8 ppm und die Frequenzmessung auf 1,5 ppm genau sind, dann erscheint – auch in Anbetracht der teilweise recht großen Wendepunktsbreiten der Absorptionslinien – die Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Werten sehr gut (vgl. die relative Abweichung $\delta\nu$ in Tab. 6). Zu beachten ist hierbei noch, daß die Protonenresonanzfrequenz ja an einer flachen Probe mit 0,2-m. $CuSO_4$-Lösung in Glycerin und nicht an Protonen in einer kugelförmigen Wasserprobe beobachtet wurde [15]. Alles in allem erscheint es daher wenig

[15] Kalkuliert man die dadurch entstehende Änderung des Umrechnungsfaktors g_p, so ergibt sich aus dem Diamagnetismus der Probe, dem Paramagnetismus der Cu^{++}-Ionen und der chemischen Verschiebung („chemical shift") infolge unterschiedlichen Bindungscharakters der Protonen ein Fehler von ca. −2 ppm. Um diesen Faktor sollte der hier zu verwendende Wert g_p kleiner sein als der für Wasser tabulierte Wert.

K	ν_p kHz	$\Delta\nu_p$ kHz	ν_{MW} MHz	ν_0 MHz	ν_{th} MHz	$\delta\nu$ ppm
			Typ a: $(K, K+1, K) \rightarrow (K, K, K)$			
11	61972,946	6,927	35811,40	35810,482	35811,612	− 5,9
13	57298,800	4,392	35811,52	35810,811	35811,561	− 1,1
15	55209,734	3,753	35811,72	35811,360	35811,883	− 4,6
17	54149,827	3,391	35811,68	35811,395	35811,776	− 2,7
19	53637,477	2,649	35810,24	35809,964	35810,251	− 0,3
			Typ b: $(K, K+1, K+1) \rightarrow (K, K, K)$			
3	59361,531	9,602	35809,12	35775,986	35809,001	+ 3,3
5	50322,651	3,548	35812,40	35803,902	35812,384	+ 0,5
7	47536,067	2,993	35813,84	35810,244	35813,807	+ 0,9
9	46475,340	3,039	35812,68	35810,789	35812,659	+ 0,6
11	46128,794	2,750	35812,84	35811,652	35812,772	+ 1,9
13	46149,472	2,684	35812,84	35812,100	35812,832	+ 0,2
15	46383,560	2,579	35812,80	35812,274	35812,783	+ 0,5
17	46752,904	2,479	35812,52	35812,153	35812,525	− 0,1
19	47211,420	2,436	35813,16	35812,946	35813,228	− 1,9
21	47735,319	2,621	35813,16	35813,074	35813,294	− 3,7
23	48308,498	2,259	35812,06	35811,996	35812,171	− 3,1
25	48915,366	1,528	35812,04	35812,085	35812,229	− 5,3

Tab. 6.

sinnvoll, verbesserte g-Faktoren anzugeben, obgleich es möglich war, die g-Faktoren noch etwas besser – im Sinne der Methode der kleinsten Fehlerquadrate – an die Meßwerte anzupassen. Die Rechnung ergab, daß die korrigierten g-Faktoren immer noch in den von Bowers, Kamper und Lustig [4] angegebenen Fehlergrenzen lagen:

$$\delta g_S^e = 10 \text{ ppm}, \quad \delta(g_L^e/g) = 15 \text{ ppm},$$
$$\delta(g_R/g) = 6 \text{ ppm}.$$

Eine Berechnung der Linienfrequenzen mit den g-Faktoren von Hendrie und Kusch [5] brachte keine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den gemessenen Daten.

In Abb. 4 sind die berechneten Matrixelemente $|(\mu_r)_{ij}|^2$ für die beobachteten Übergänge über der Rotationsquantenzahl aufgetragen. Der Wert des Matrixelementes $|(\mu_r)_{b3}|^2$ wurde dabei willkürlich gleich 100 gesetzt. Außerdem ist für Übergänge vom gleichen Typ der Faktor f_{ij} konstant. Da eine spezielle Untersuchung über f_a und f_b nicht erfolgte, wurde für die graphische Darstellung f_a und f_b gleich groß angenommen. Man sieht die von Tinkham und Strandberg [3] bereits erwähnte, allgemein niedrige Übergangswahrscheinlichkeit der Übergänge $\Delta M_J = 0$ (Typ a). Diese verhinderte es im vorliegenden Fall auch, den Übergangstyp a bei noch höheren Rotationsquantenzahlen als $K = 19$ zu beobachten.

Für die Übergänge vom Typ b wurden die Intensitätsverhältnisse gemessen. Man sieht in der

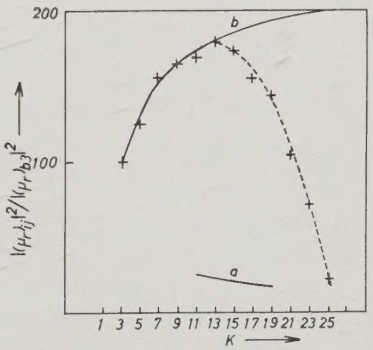

Abb. 4. Die Übergangsmatrixelemente.

graphischen Darstellung neben den theoretischen Kurven die Meßpunkte. Beide stimmen leider nur für die niedrigen Rotationsquantenzahlen überein. Hier wurde offenbar (mindestens) eine der Bedingungen, unter denen die Gl. (24) abgeleitet wurde, im Experiment nicht eingehalten. Sicherlich würde eine Nachmessung diese Diskrepanz beseitigen, aber es schien nicht wert, die hier stark besetzte Apparatur noch einmal für diesen Zweck umzubauen und zu belegen.

IV. Mathematischer Anhang

Zur Lösung einer Determinanten-Gleichung der Form:

$$\begin{vmatrix} b_0-E & n_0 & k_1 & 0 & 0 \\ n_0 & c_0-E & k_2 & k_3 & 0 \\ k_1 & k_2 & a_2-E & m_2 & 0 \\ 0 & k_3 & m_2 & b_2-E & n_2 \\ 0 & 0 & 0 & n_2 & c_2-E \end{vmatrix} = 0$$

Durch Addieren und Subtrahieren von Vielfachen von Zeilen oder Spalten der Determinante — der Wert der Determinante ändert sich dadurch nicht — läßt sich die Determinante so umformen, daß die Lösungen E, die in der Nähe von b_0 bzw. c_0 liegen, die folgende Gleichung erfüllen müssen:

$$\begin{vmatrix} \bar{b}_0 - E & \bar{n}_0 \\ \bar{n}_0 & \bar{c}_0 - E \end{vmatrix} = 0 .$$

Dabei bestehen folgende Beziehungen:

$$\bar{b}_0 = b_0 - k_1^2/X ,$$
$$\bar{n}_0 = n_0 - k_1 k_2/X + k_1 k_3/Y ,$$
$$\bar{c}_0 = c_0 - k_2^2/X + 2 k_2 k_3/Y - k_3^2/Z ,$$
$$X = a_2 - E - \frac{m_2^2}{b_2 - E - (n_2^2/c_2 - E)} ,$$
$$Y = \frac{1}{m_2}\left[(a_2 - E)(b_2 - E) - m_2^2 - n_2^2 \frac{a_2 - E}{c_2 - E}\right] ,$$
$$Z = b_2 - E - m_2^2/(a_2 - E) - n_2^2/(c_2 - E) .$$

Die Anregungen zu diesen Untersuchungen gab Herr Professor Dr. R. Honerjäger, dem ich dafür besonderen Dank schulde. Sein Interesse am Fortgang der Arbeit war stets fördernd. Sehr herzlich danken möchte ich daneben Herrn Dipl.-Phys. U. Steimel und Herrn cand. rer. nat. K. Hoffmann, die mich bei dem Ausführen der Messungen unterstützten. Der Institutswerkstatt unter Leitung von Herrn Hahne danke ich für die äußerst sorgfältige Ausführung der feinmechanischen Arbeiten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Geräte.

Lebenslauf

Ich, Rolf Roland Tischer, wurde am 22. Dezember 1937 als Sohn des jetzigen Bundesanwaltes Friedrich Tischer und seiner Frau Kitti, geb. Fahsel, in Dresden geboren. Die Grundschule in Dresden besuchte ich vom Herbst 1943 bis zur völligen Zerstörung der Stadt im Frühjahr 1945, bei der auch wir total ausgebombt wurden. Nach Kriegsende wohnte die Familie in Rostock. Ich war dort Schüler der Augustenschule (Grundschule). Im Herbst 1948 übersiedelten wir nach Lübeck, wohin mein Vater aus Kriegsgefangenschaft entlassen worden war. In Lübeck besuchte ich das Katharineum (Gymnasium und Oberschule). Ich entschied mich für den neusprachlichen Zweig der Oberschule. Als Unterprimaner mußte ich im Herbst 1954 das Katharineum verlassen, da die Familie auf Grund der Versetzung meines Vaters nach Berlin umzog. Während der letzten eineinhalb Schuljahre bis zur Reifeprüfung im März 1956 war ich Schüler des Arndt-Gymnasiums in Berlin-Dahlem. Anschließend begann ich im Sommersemester 1956 das Studium der Physik an der Freien Universität Berlin. Im Herbst 1958 bestand ich hier die Diplomvorprüfung und im Februar 1961 die Diplomhauptprüfung. Seit dem Sommersemester 1961 bin ich wissenschaftlicher Hilfsassistent am II. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin.

Während meines Studiums habe ich Vorlesungen und Übungen bei folgenden Professoren, Dozenten und Lehrbeauftragten an der Freien Universität Berlin besucht: Berendt, Broser, Dinghas, Engel, Grawert, Grotemeyer, Honerjäger, Jahr, Just, Lassen, Lautsch, Levi, Lichte, Lindenberger, Ludwig, Manecke, Ormanns, Päsler, Schenk, Stein, Stöhr, Ueberreiter.